



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08339805 A**(43) Date of publication of application: **24.12.96**

(51) Int. Cl

H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 10/40

(21) Application number: **07145907**(22) Date of filing: **13.06.95**(71) Applicant: **MITSUBISHI CHEM CORP**

(72) Inventor: **HAYASHI MANABU**
YAMAGUCHI SHOJI
KAMEDA TAKASHI
CHIBA HIROMI
SUGAWARA KEIKO

**(54) MANUFACTURE OF NONAQUEOUS SOLVENT
SECONDARY BATTERY ELECTRODE
MATERIAL**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide nonaqueous solvent secondary battery electrode material which is stable against electrolyte, has a large electrolyte capacity, is excellent in filling density performance to an electrode and charge and discharge cycle characteristics, and is applicable to quick charge and discharge by mixing carbon material and heavy oil so as to perform specified processing.

CONSTITUTION: After carbon material (for example, artificial graphite powders) and heavy oil (for example, coal tar pitch) are mixed, this mixture is extrusion- molded into film-like so as to manufacture intermediate material which preferably is in a state that the particles of the

carbon material are substantially arranged in parallel with a film plane. Next, after the intermediate material is heated at 500 to 3000°C in an inert gas atmosphere or in a non-oxidizing atmosphere (for example, in N₂ gas) so as to form carbonized material, the carbonized material is made into fine particles.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-339805

(43) 公開日 平成8年(1996)12月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58			H 0 1 M 4/58	
4/02			4/02	D
10/40			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平7-145907	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)6月13日	(72) 発明者	林 学 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内
		(72) 発明者	山口 祥司 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内
		(72) 発明者	亀田 隆 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水溶媒二次電池電極材料の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 電解液に安定で、電極容量が大きく、電極への充填密度性、充放電サイクル特性に優れ、急速充放電に対応可能な電極材料を提供する。

【構成】 次の工程を有する非水溶媒二次電池電極材料の製造方法。

(A) 炭素物質と重質油とを混合し、混合物を得る工程。

(B) 前記混合物をフィルム状に押し出し成形し、中間物質を得る工程。

(C) 前記中間物質を、不活性ガス雰囲気中又は非酸化性雰囲気中で500℃～3000℃に加熱し、炭素化合物を得る工程。

(D) 前記炭素化合物を粉体加工する工程。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 次の工程を有する非水溶媒二次電池電極材料の製造方法。

(A) 炭素質物と重質油とを混合し、混合物を得る工程。

(B) 前記混合物をフィルム状に押出し成形し、中間物質を得る工程。

(C) 前記中間物質を、不活性ガス雰囲気中又は非酸化性雰囲気中で 500℃～3000℃に加熱し、炭素化物質を得る工程。

(D) 前記炭素化物質を粉体加工する工程。

【請求項 2】 フィルム状の中間物質中の炭素質物の粒子が、フィルム平面に対し、実質的に平行に配向してなることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の非水溶媒二次電池電極材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水溶媒二次電池に用いる電極材料の製造方法に関し、特に多相構造を有する電極材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の小型化に伴い高容量の二次電池が必要になってきている。特にニッケル・カドミウム、ニッケル・水素電池に比べ、よりエネルギー密度の高い非水溶媒二次電池が注目されてきている。その負極材料として、これまで金属や黒鉛などが検討されている。しかし、金属電極は、充放電を繰り返すと溶媒中の金属がデンドライト状に析出し、最終的には両極を短絡させてしまうという問題があった。また、黒鉛は、その層間に金属イオンの出入りが可能なため、短絡の問題は無いが、プロピレンカーボネート系の電解液を分解する上、エチレンカーボネート系の電解液では充放電サイクル特性が悪いという問題がある。一方、例えば特開平 4-171677 号公報に示されるような、多相構造を有する炭素質物を用いることも検討されている。これは、結晶性の高い炭素質物の長所（高容量かつ不可逆容量が小さい）と短所（プロピレンカーボネート系電解液を分解する）および結晶性の小さな炭素質物の長所（電解液との安定性に優れる）と短所（容量が小さく不可逆容量大）を組み合わせ、互いの長所を生かしつつ、短所を補うという考えによる。

【0003】 この様な多相構造を有する炭素質物の製造方法としては、例えば前述の特開平 4-171677 号公報には、(1) 1 ミクロン位の黒鉛粒子と石油系バインダーピッチの混合物を加熱処理してバインダーピッチをコークスか部分的に黒鉛化された炭素に変換する方法、(2) 液化コークスの滴を炉中に噴射する方法がそれぞれ記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、(1) の方法

では、バインダーピッチが高粘性のため黒鉛の高充填が難しく、熱処理の結果得られた黒鉛複合物中における黒鉛含有率を高めることには限界があり、黒鉛の有する高充放電容量性を十分に活かすことはできない。更に混合物内部では黒鉛が等方的に分散しているために、炭素化、粉末化した後に得られる粉体にも板状の黒鉛粒子が等方的に二次粒子化した状態の粉末が多く含まれることとなる。このことは粉末を再度シート成形して電極として用いる場合に、黒鉛の有する高充填性を十分に活かすことのできない原因となっている。

【0005】 また、(2) の方法で得られる球状コークスには、例えば「炭素材料工学」（日刊工業新聞社刊 稲垣道夫著）等にも記載があるように、外観上および内部構造外観上および内部構造上大きく異なる 2 種の粒子が混在している。このためこの方法で得られる球状コークスを電極に用いる場合には、粒子の組成および粒径の何れも均一にしがたく、電極成形性が極めて悪い上、比表面積が小さく、高容量が得られないという問題がある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは前記目的を解決するため、鋭意検討を重ねた結果、次の工程からなる製造方法によれば、品質の良好な高性能複合炭素質物粒子を安定して効率よく、かつ連続的に製造し得ることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0007】 すなわち、本発明は、

(A) 炭素質物と重質油とを混合し、混合物を得る工程。

(B) 前記混合物をフィルム状に押出し成形し、中間物質を得る工程。

(C) 前記中間物質を、不活性ガス雰囲気中又は非酸化性雰囲気中で 500℃～3000℃に加熱し、炭素化物質を得る工程。

(D) 前記炭素化物質を粉体加工する工程。

の工程を有する、非水溶媒二次電池電極材料の製造方法である。

【0008】 以下、本発明を詳細に説明する。

(1) 混合原料の選択

本発明においては最終的に核を形成する黒鉛質、炭素質の粒子状炭素質物（以下、炭素質物 (N) とする）は、 d_{002} が 0.345 nm 以下、 L_c が 15 nm 以上、好ましくは、 d_{002} が 0.340 nm 以下、 L_c が 50 nm 以上、より好ましくは L_c が 80 nm 以上であり、体積平均粒径にして 30 μ m 以下であることを満たす。また、単体でも、これら 2 種以上を混合して用いてもよい。

【0009】 具体的な炭素質物 (N) の調製方法としては、

(a) 溶融溶解性有機物、熱硬化性高分子等を不活性ガ

ス雰囲気下又は真空中において、1500～3000℃、好ましくは2000～3000℃の温度で加熱することによって、炭素化と黒鉛化を行う方法。

(b) カーボンブラック、コークス等、既製の炭素質物を更に加熱処理して黒鉛などを用いることができる。

【0010】一方、最終的に炭素質物(N)を被覆する炭素質物(以下、炭素質物(S)とする)の原料には、重質油を用いる。重質油としては、軟ピッチ～硬ピッチまでのコールタールピッチ、石炭液化油等の石炭系重質油、アスファルテン等の直流系重質油、原油、ナフサなどの熱分解時に副生するエチレンヘビーエンドタール等分解系重質油等の石油系重質油、分解系重質油を熱処理することで得られる、エチレンタールピッチ、など熱処理ピッチ等を用いることができる。

【0011】炭素質物粒子(N)に対する重質油の量は、重質油が炭素化反応を終了した炭素質物(S)の炭素質物粒子(N)に対する割合を重量比で規定する。本発明においては炭素化工程終了後における炭素質物

(N)100重量部に対し、炭素質物(S)が1～1～100重量部が好ましく、1～50重量部がさらに好ましい。重質油の種類により、炭素化による重量変化率が異なるので、予め重量変化率を考慮して、前述の割合になるように量を決定する。

【0012】A. 混合工程

本発明における第1工程、即ち混合工程は回分式または連続式のいずれの装置で行っても良い。また、室温で行っても良いし、反応槽を加温して行っても良い。反応槽を加温することで混合物の粘度を低下させ、装置にかかる負荷を低減し、混合効率を高めることが出来る。更に少量の溶剤や可塑剤を添加することで、混練を十分に行えるようにすることも可能である。なお、混合時の槽内圧力を減圧状態にすることで、微小粉末からの脱泡効果を高め、分散性の向上を図ることも可能である。更に減圧操作を行うことで、重質油と炭素質物の十分な混合終了後に添加した溶剤を除去することもできる。これら混合工程は十分に行うことが重要である。不十分であると電極性能にばらつきが生じる為、好ましくない。これは重質油が炭素質物(N)に存在する細孔へ充填されにくくなるからと考えられる。この充填が不十分だと、a. 多相構造炭素質物の表面に黒鉛が露出しやすくなるため、電解液との安定性が低下する、b. 細孔内に残ったガスが熱処理過程で噴出することにより、多相構造が破壊される恐れがある、c. 細孔が残ったままだと、導電性の悪化や金属イオン移動の妨げの原因になる、等の問題が生じる。

【0013】回分式の場合、混合装置は攪拌翼を備えた混合機1機で構成しても、複数台構成することで順次、分散度の向上を図っても良い。回分式混合装置としては、ミキシングロール、2本の杵型ブレードが固定式タンク内で遊星運動を行いながら回転する構造を有する混

合機、攪拌翼を合計3軸にしたトリミックスタイプの装置、高速高剪断ミキシングする構造を有する混合機、攪拌翼を合計3軸にしたトリミックスタイプの装置、高速高剪断ミキスタータイプの装置、高速高剪断ミキサーであるディゾルバーや高粘度用のバタフライミキサーの様な一枚のブレードがタンク内を攪拌・分散を行う形態の装置、半円筒状混合槽の側面に沿ってシグマ型等の攪拌翼が回転する構造を有する、いわゆるニーダー形式の装置、更に加圧しながら混和を行う加圧式のニーダー装置、円筒状や逆円錐状の反応器の内部にリボン翼形やスクリー形等の攪拌機が備わっている装置等を用いることができる。いずれの装置を用いるかは、炭素質物(N)と重質油とを混合する際の材粘度を考慮して、高度な剪断力が掛けられる装置を決定すればよい。

【0014】一方、連続式装置を用いる場合には、連続式の混練機を用いても良いし、縦型及び横型で攪拌機能を有し、真空排気も可能な反応器を用いても良い。真空排気も可能な装置としては、一軸ないし二軸式の装置等を用いることができる。混合装置と次工程を受け持つ装置が別個の場合は、連続式混合機を用いることにより、次工程を受け持つ装置への搬送を混合と同時に行うことができ、製造工程をより効率化することができる。また、必要に応じてペレタイザーにより顆粒化することもできる。

【0015】上述の装置としては、回分式の装置としては例えば、(株)栗本鐵工所(株)製の「小型バッチニーダ」、井上製作所製の「プラネタリーミキサー」や「トリミックス」、三菱重工(株)製の「逆円錐リボン翼式リアクタ」、ドイツ連邦共和国Gebrüder Lidge Maschinenbau 有限会社製の「レディグミキサー」等がある。また、連続式の例としては、(株)栗本鐵工所製の「SCプロセッサ」、三菱重工(株)製の「セルフクリーニング式リアクタSCR」や「横型二軸式リアクタHVR」等がある。

【0016】B. 炭素質物が配列した中間物質を得る工程(押出し工程)

混合工程で炭素質物(N)が十分均一に分散し、また炭素質物(N)の細孔にも重質油が十分充填された混合物は、本工程で混練(攪拌)されながら加熱されフィルム状に押出し成形されることにより、炭素質物粒子(N)と重質油成分が高度に分散し、かつ重質油をマトリクスとして板状の炭素質物が互いにその面を平行に配列させた中間物として回収される。

【0017】本工程においては、板状の炭素質物とその面を互いに実質的に平行に配列するよう、混合物を押出し成形することが重要である。たとえば、顕微鏡観察において炭素質物の板面がフィルム面に対し、±10°以内、好ましくは±5°以内の角度に配列してなるように形成されていることが好ましい。そのためには、フィルム状に高速に押出し成形することが必要になる。更に本

工程で重要なのは、フィルム状成型物内部の炭素質粒子の配列であり、成型物がフィルム状の形態を保つことではない。従って押出し成形後、重質油が冷却固化するに伴い、成型物に亀裂が入り、形が崩れてしまっても何ら問題はない。

【0018】本発明でいうフィルム状に押出し成形するとは、混合物に対し、一方向からの圧力を加えることによって薄いフィルム状に形状変化させることを意味し、フィルム状の好ましい厚さとしては、0.05～1.0mm、更には0.1～3mmである。本工程に適した装置としては、スクリー式やプランジャー式の押し出し成型機が考えられるが、上記目的を果たす装置であればこれ以外の装置を用いてもかまわない。更に減圧可能な機種を用いれば、高密度に配列した中間生成物を得ることもできる。この様な構造を有する反応装置を用いることにより、炭素質粒子(N)の細孔部分にも炭素質(S)が充填され、かつ炭素質粒子(N)が互いに平行に配列している為に電極を成形する際の圧縮成形性(充填性)の優れた、品質の良好な非水溶媒二次電池負極材料を得ることができる。

【0019】上述の装置としては例えば本田鐵工(株)製の「HDE型真空押し出し成形機」や(株)東芝セルマック製の「TEM」がある。また、前述の混合工程と押し出し工程を一台で連続的に行うことのできる装置として(株)栗本鐵工所製の「KRC-E ニーダ」や本田鐵工(株)製の連続混練真空押し出し成形機「CKE型」がある。

【0020】本工程において、装置内の雰囲気は不活性雰囲気だが望ましいがこれに限らない。更に装置内圧力を減圧状態にすることで、微小粉末からの脱泡効果を高め、分散性の向上を図り、併せて炭素質物の重質油マトリクス内での充填性を高めることもできる。本工程における熱処理温度は、重質油の種類により最適条件が異なるが、通常100℃～350℃の範囲である。また、本工程は減圧下ないし常圧下で行われる。押し出し機より取り出されたフィルム状成型物は冷却されるに伴って急速に固化するが、切断、破碎等によりその後の工程の操作に適した形に加工することも可能である。

【0021】C. 炭素質物質を得る工程(炭素化工程)炭素質粒子(N)と重質油からなる中間物質は本工程において窒素ガス、アルゴンガス等不活性ガス流通下で加熱される。本工程においては炭素前駆体の熱化学反応が進行し、前駆体の組成中に残留した酸素、窒素、水素が系外へ排出されるとともに構造欠陥が加熱処理の度合いによって除去され、黒鉛化の度合いを高めていく。

【0022】本工程の加熱処理条件としては、熱履歴温度条件が重要である。その温度下限は芳香族化した重質油の種類、その熱履歴によっても若干異なるが通常500℃以上、好ましくは600℃以上である。一方、上限温度は基本的に炭素質(N)の結晶構造を上回る構造

秩序を有しない温度まで上げることができる。従って、熱処理の上限温度としては、通常3000℃以下、好ましくは2800℃以下が好ましい範囲である。このような熱処理条件において、昇温速度、冷却速度、熱処理時間などは目的に応じて任意に設定することができる。また、比較的低温領域で熱処理した後、所定の温度に昇温することもできる。なお、本工程に用いる反応機は回分式でも連続式でも又、一基でも複数基でもよい。

【0023】D. 粉体加工工程

- 10 こうして炭素化工程において炭素質物(S)が炭素化し、炭素質物(N)表面の一部あるいは全体を被覆した状態で複合化した生成物は本工程において、その他粉碎され、必要に応じて解砕、分級処理など粉体加工処理を施され、複合炭素質物粒子となり、非水溶媒二次電池用電極材料として用いられる。複合炭素質物粒子は、各種の形状をとりうるが粒径100μm以下、好ましくは50μm以下の粒子であることが好ましい。又、BET法による比表面積としては1m²/g以上、好ましくは2m²/g以上、さらに好ましくは4m²/g以上である
- 20 ことが、非水溶媒の担持量を確保し、高容量電池を得る上で好ましい。

【0024】このようにして得られた本発明の複合炭素質物粒子は、炭素質物(N)が炭素質物(S)に少なくとも一部被覆された多層構造を有する。従って、CuKα線を線源とする広角X線回折曲線を測定した場合に、少なくとも2つの異なるピークが重なりあった形状、すなわち、低角側には炭素質物(S)に由来する比較的ブロードなピークを示し、高角側には炭素質物(N)に由来する比較的シャープなピークを示す。

- 30 【0025】この炭素質物(S)に由来するピークは、d002が0.341nm以上、好ましくは0.345nmより大きく、C軸方向の結晶子の大きさLcは15nm以下、好ましくは0.5～10nmであることが好ましく、炭素質物(N)に由来するピークは、d002が0.345nm以下で、Lcは50nm以上であることが好ましい。又、本発明の複合炭素質物粒子は、波長514.5nmのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、1580cm⁻¹の付近のピークP₁の強度I₁、1360cm⁻¹の範囲のピークP₂の強度I₂を測定した場合の、強度の比R=I₂/I₁が、0.12以上、好ましくは0.3以上0.6以下であることが好ましい。更に、複合炭素質物粒子の真密度は、ヘリウムガスによるガス置換法による測定法で、1.0g/cm以上好ましくは2.0g/cm以上であることが好ましい。

【0026】

【実施例】次に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

- 50 (実施例1)

(1) 混合工程

入江商会社製「小型卓上ニーダーPNV-5H」（内容積5リットル）に炭素質物（N）として人造黒鉛粉末（LONZA社製「KS-44」）を1Kgを投入し、炭素質物（S）として新日鐵化学社製コールタールピッチ（Aグレード）を1.5Kgを加え、シグマ型の攪拌翼を2枚装着して、200℃に加熱しながら、60分攪拌した。混合物を流動状態のままニーダーより取り出し、冷却固化させて回収した。この操作を4バッチ行い、混合物を合計10kg回収した。

【0027】(2) 押し出し成形工程

混合工程で得られた混合物を押し出し装置に投入するために、直径1~2mm程度に破碎した。この破碎された混合物を栗本鉄工所（株）製「KRCS1ニーダー」1台に1Kg/hで供給し、フィルム状に押し出し、混合物中の炭素質物とそのフィルム面と平行に配列した状態の中間物質を得る工程を行った。ニーダーの内温を150℃に保ち、十分に混練を行い、高粘性を示す半固溶体である混練物を、「KRCニーダー」出口より、フィルム状で1Kg/hで回収した。こうして炭素質物粒子とコールタールピッチの複合物を炭素質物粒子がフィルム面と平行に配向した状態で得た。なお、押し出しに用いた「KRCニーダー」には、直径25mmの凸レンズ型パドルを45度ずらして計15枚取り付け、製品吐出口には、1辺が1mmと7mmの長方形のダイスを使用した。

【0028】(3) 炭素化工程

上記、炭素質物粒子とコールタールピッチの複合物を回分式加熱炉で熱処理した。複合物を黒鉛容器にいった状態で内熱式加熱炉に入れ、窒素ガスを5リットル/分の流量下で3時間で1200℃まで昇温し、1時間保持した。その後、室温まで冷却して被覆相が炭素化した状態の複合物を得た。

【0029】(4) 粉体処理工程

炭素化工程で得られた複合物を衝撃式粉碎機を用いて微粉碎し、一定の粒径分布をもった複合炭素質物粒子を得た。得られた粒子は、粒子中に炭素質物（N）を1粒子含んだ一次粒子と複数個含んだ二次粒子から構成されていた。なお、粉碎機の回転数は1000rpmであった。

【0030】(5) 複合炭素質物粒子の分析

(5-1) (002)面の面間隔(d002)、結晶子の大きさLc炭素化工程で得られた粉末の場合はそのまま、微小片状の場合にはメノウ乳鉢で粉末化し、試料に対して約15wt%のX線標準高純度シリコン粉末を加えて混合し、試料セルに詰め、グラフアイトモノクロメーターで単色化したCuK α 線を線源とし、反射式ディフラクトメーター法によって広角X線回折曲線を測定した。得られたX線回折曲線は異なる結晶化度由来するふたつのピークが重なりあった形状を呈しており、低角

側には炭素質被覆相に由来する比較的ブロードなピーク、高角側には内核に相当する炭素質に由来する比較的シャープなピークを有している。この回折曲線に対して、ピークの分離を行った後、それぞれのピークに対してd002とLcを算出した。その結果、低角側ピークから算出されるd002は、0.352nm、Lcは4.0nmであり、高角側ピークから算出されるd002は0.336nm、Lcは100nm以上であった。

【0031】(5-2) ラマンスペクトル分析：波長514.5nmのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、1580cm⁻¹の付近のピークPAの強度IA、1360cm⁻¹の範囲のピークPBの強度IBを測定し、その強度の比R=IB/IAを測定した。その結果、R値は0.43であった。黒鉛「KS-44」のラマン比はR=0.14であり、表面が被覆されていると判断された。

【0032】(5-3) 真密度

ピクノメーターを用い、ヘリウムガスによるガス置換法によって測定した。その結果、真密度は2.17g/cm³であった。

(5-4) 比表面積

比表面積を用い、窒素ガス吸着によるBET1点法によって測定した。その結果、比表面積は4.5m²/gであった。

(5-5) 体積基準平均粒径

レーザー回折式粒度分布計を用い、分散媒にエタノールを使用して体積基準平均粒径（メジアン径）を測定した。その結果、平均粒径は27 μ mであった。

【0033】(6) 電極性能評価

(6-1) 電極成形体の作成

熱可塑性エラストマー（スチレン・エチレン・ブチレン・スチレン・ブロックコポリマー）のトルエン溶液およびポリエチレン粉末を加えてかくはんし、スラリーを得た。重量比は、炭素質物93wt%、熱可塑性エラストマー（固形分）4wt%、ポリエチレン粉末3wt%とした。このスラリーを銅箔上に塗布し、80℃で予備乾燥を行った。さらに銅箔にロールプレスにより圧着させたのち、直径20mmの円盤上に打ち抜き、110℃で減圧乾燥をして電極とした。この時、炭素材料の電極への充填密度は、1.45g/cm³であった。

【0034】(6-2) 半電池による電極評価

上記電極に対し、電解液を含浸させたセパレーターをはさみ、リチウム金属電極に対向させたコイン型セルを作成し、充放電試験を行った。電解液としては、エチレンカーボネートとジエチレンカーボネートを重量比1:1の比率で混合した溶媒に過塩素酸リチウムを1.5mol/リットルの割合で溶解させたものを用いた。

【0035】充放電試験は電流値を1.54mAとし、両電極間の電位差が0Vになるまで充電を行い、1.5Vまで放電を行った。その結果、充電容量は269mA

h/g、放電容量は257mAh/gであった。又、各容量から充放電効率は96%と算出された。

【0036】（実施例2）重質油として東邦ター

（株）社製のコールタールピッチ「熔融ピッチ」を用いた実験を行った。まず、粉体フィーダーでの定量供給を正確に行えるように熔融ピッチを予め平均粒径30μm程度に微粉碎した。栗本鉄工所（株）社製「KRCS1ニーダー」1台で、混合工程と押し出し工程を同時に実施した。「KRCS1ニーダー」の原料供給口から熔融ピッチを0.6kg/hで、LONZA社製人造黒鉛粉末「KS-44」を0.4kg/hでそれぞれ同時に投入した。1機目のKRCS1ニーダーは大気圧、内温130℃に保ち、フィードされたピッチ粉末を加熱、熔融させ、人造黒鉛粉末と混合重量比が40:60になるように混練を行った。高粘性を示す半固溶体である混合物を実施例1と同様にフィルム状に回収した。こうして炭素質物粒子とコールタールピッチの複合物を炭素質物粒子がフィルム平面と平行に配向した状態で得た。こうして得られた複合物を実施例1と同様に1200℃で熱処理を行い、その後粉体加工処理を施して非水溶媒二次電池電極材料を得た。

【0037】以下、実施例1と同様に分析、電極評価を行った。その結果、広角X線回折測定では低角側ピークから算出されるd002は、0.351nm、Lcは3.8nmであり、高角側ピークから算出されるd002は0.336nm、Lcは100nm以上であった。ラマンスペクトル分析では、ピークのR値は0.45であった。更に真密度は2.18g/cm³、比表面積は4.3m²/g、平均粒径は23μmであった。一方、電極評価結果も実施例1と同条件で行い、負極への充填密度は、1.44g/cm³、充電容量が282mAh/g、放電容量が279mAh/g、充放電効率が99%であった。

【0038】（実施例3）

（1）混合工程

入江商会社製「小型卓上ニーダーPNV-5H」（内容積5リットル）に炭素質物（N）として人造黒鉛粉末（LONZA社製「KS-44」）を1Kgを投入し、炭素質物（S）として新日鐵化学社製コールタールピッチ（Aグレード）を1.5Kgを加え、シグマ型の攪拌翼を2枚装着して、200℃に加熱しながら、60分攪拌した。混合物を流動状態のままニーダーより取り出し、冷却固化させて回収した。この操作を4バッチ行い、混合物を合計10kg回収した。

【0039】（2）押し出し成形工程

混合工程で得られた混合物を押し出し装置に投入するために、直径1～2mm程度に破碎した。この破碎された混合物を栗本鉄工所（株）製「KRCS1ニーダー」1台に1Kg/hで供給し、ニーダーの内温を150℃に保ちながらフィルム状に押し出し、混合物中の炭素質物が

そのフィルム面と平行に配列した状態の中間物質を得る工程を行った。こうして炭素質物粒子とコールタールピッチの複合物を炭素質物粒子がフィルム平面と平行に配向した状態で得た。

【0040】（3）炭素化工程および粉体処理工程

こうして得られた複合物を実施例1と同様に1200℃で熱処理を行い、その後粉体加工処理を施して非水溶媒二次電池用複合炭素電極材料を得た。実施例1と同様に分析、電極評価を行った結果、広角X線回折測定では低角側ピークから算出されるd002は、0.345nm、Lcは3.6nmであり、高角側ピークから算出されるd002は0.337nm、Lcは84nmであった。ラマンスペクトル分析におけるピークのR値は0.40であった。また、真密度は2.20g/cm³、比表面積は5.7m²/g、平均粒径は17μmであった。一方、電極評価結果も実施例1と同条件で行った結果、負極への充填密度は、1.45g/cm³、充電容量が237mAh/g、放電容量が233mAh/g、充放電効率が98%であった。

【0041】（比較例1）1ミクロン位の黒鉛粒子と石油系ピッチバインダーの混合物を加熱処理し、ピッチバインダーをコークスが部分的に黒鉛化された炭素に変換する方法で作成された炭素質物の評価を行った。混合物としては、アメリカ、オハイオ、チャングリングフォールのグラファイトセールス社の「HNOGSI-EC110」を用いた。得られた電極材料について、実施例1と同様に分析、電極評価を行った。その結果、広角X線回折測定ではピーク分離が行えず、d002は、0.337nm、Lcは73nmであった。ラマンスペクトル分析におけるピークのR値は0.25であった。更に真密度は2.17g/cm³、比表面積は5.2m²/g、平均粒径は24μmであった。一方、電極評価結果については、極板への充填密度が1.10g/cm³、充電容量が81mAh/g、放電容量が76mAh/g、充放電効率が94%であった。

【0042】（比較例2）液化コークスの滴を炉中に噴射することで得られる黒鉛域顆粒とその粒界に黒鉛化の少ない部分を含んだ黒鉛化相を有する球状黒鉛について評価を行った。この様な組成を有する球状黒鉛として、アメリカのシュペリオアグラファイト社の#9400を用いた。実施例1と同様に分析、電極評価を行った結果、広角X線回折測定ではピーク分離が行えず、d002は、0.338nm、Lcは29nmであった。ラマンスペクトル分析では、ピークのR値は0.22であった。更に真密度は1.73g/cm³、比表面積は0.49m²/gであった。

【0043】なお、粒子がかなり粗く、レーザー式の粒度分布計の測定範囲以上の粒子も存在し、平均粒径を算出することができなかった。一方、実施例1と同条件で行った電極評価結果については、充電容量、放電容量が

それぞれ、 62mAh/g 、 57mAh/g であり、充放電効率は 92% であった。なお、 $\#9400$ は電極成形性がきわめて悪く、実際に電極として使用するのには困難な点が多かった。極板密度は、 0.7g/cm^3 であったが、密度測定中にも電極材料の剥離がおり、正確な値の測定は不可能であった。実施例1～4および比較例1～2の、広角X線回折測定およびラマンスペクトル分析結果を表1に、電池性能評価結果を表2にそれぞれ示す。

【0044】（比較例3）

（1）混合工程

実施例3と同様な手法を用いて人造黒鉛粉末（LONZA社製「KS-44」）と新日鐵化学社製コールタールピッチ（Aグレード）の混合物（重量比4：6）を 10kg 回収した。

【0045】（2）押し出し成形工程

混合工程で得られた混合物を押し出し装置に投入するために、直径 $1\sim 2\text{mm}$ 程度に破碎した。この破碎された混合物を栗本鉄工所（株）製「KRCS1ニーダー」1台に 1Kg/h で供給し、ニーダーの内温を 150°C に保ちながら十分に混練を行い、高粘性を示す半固溶体である混練物を円筒状に 1Kg/h で回収した。こうして *

表1：分析結果

	広角X線回折測定				ラマン スペクトル 分析	真密度 g/cm ³	比表 面積 m ² /g	平均 粒径 μm
	ピーク 1		ピーク 2					
	d002 nm	T. c nm	d002 nm	T. c nm				
実施例 1	0.336	>100	0.352	4.0	0.48	2.17	4.5	27
実施例 2	0.336	>100	0.351	3.8	0.45	2.18	4.3	22
実施例 3	0.337	84	0.345	3.6	0.40	2.20	5.7	17
比較例 1	0.337	73	分離行えず ^a		0.25	2.17	5.2	24
比較例 2	0.338	29	分離行えず ^a		0.22	1.73	0.49	測定 範囲 外
比較例 3	0.337	84	0.345	3.6	0.42	2.18	5.0	20

【0048】

【表2】

表2：電極評価結果

	極板密度 g/cm^3	電流値 mA	容量 mAh/cm^3		充放電効率 %
			充電	放電	
実施例 1	1.45	1.54	390	373	96
実施例 2	1.44	1.54	406	402	99
実施例 3	1.45	1.54	344	338	98
比較例 1	1.10	1.54	89	84	94
比較例 2	0.7	1.54	43	40	92
比較例 3	1.30	1.54	325	319	98

【0049】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の非水溶媒

*炭素質物粒子とコールタールピッチの複合物を炭素質物粒子が配向しない状態で得た。なお、押し出しに用いた「KRCニーダー」には、直径 25mm の凸レンズ型パドルを 45 度ずらして計 15 枚取り付け、製品吐出口には直径 5mm の円形の排出ノズルを用いた。

【0046】（3）炭素化工程および粉体処理工程

こうして得られた複合物を実施例1と同様に 1200°C で熱処理を行い、その後粉体加工処理を施して非水溶媒二次電池用複合炭素電極材料を得た。実施例1と同様に分析、電極評価を行った結果、広角X線回折測定では低角側ピークから算出される $d002$ は、 0.345nm 、 L_c は 3.6nm であり、高角側ピークから算出される $d002$ は 0.337nm 、 L_c は 84nm であった。ラマンスペクトル分析におけるピークのR値は 0.42 であった。また、真密度は 2.18g/cm^3 、比表面積は $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径は $20\mu\text{m}$ であった。一方、電極評価結果も実施例1と同条件で行った結果、負極への充填密度は、 1.30g/cm^3 、充電容量が 250mAh/g 、放電容量が 245mAh/g 、充放電効率が 98% であった。

【0047】

【表1】

二次電池電極材料の製造方法は、炭素質物粒子と重質油を原料とし、混合工程、押出し工程、炭素化工程、粉体加工工程を組み合わせることで高性能炭素系複合電極材料を製造する方法であって、特に炭素質物粒子と重質油の混合物をフィルム状に押し出すことにより、粒径分布をもった二次電池電極材料粉末の内、炭素質物粒子が複数個二次粒子化した粉体粒子において、板状の炭素質物 *

* 粒子が互い平行に配列し、重質油に均一に被覆された構成の多相構造炭素質物を安定的に効率よく製造することができる。本発明方法で得られた高性能複合炭素材料は、電解液に安定で、電極容量が大きく、電極への充填密度性、充放電サイクル特性に優れ、急速充放電にも対応可能な非水溶媒二次電池用負極電極材料として、好適に用いられる。

フロントページの続き

(72)発明者 千葉 裕美

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号
三菱化学株式会社筑波研究所内

※

※ (72)発明者 菅原 圭子

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号
三菱化学株式会社筑波研究所内